

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 23 F 7/00**

⑤9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 05 D 1/04

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DT 26 23 604 A 1**

①1

# **Offenlegungsschrift 26 23 604**

②1

Aktenzeichen:

P 26 23 604.4

②2

Anmeldetag:

26. 5. 76

④3

Offenlegungstag:

23. 12. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

2. 6. 75. Japan 65356-75

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen

⑦1

Anmelder:

Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt

⑦2

Erfinder:

Okabe, Masanaga, Matsudo, Chiba; Matsushima, Yasunobu, Kawasaki;  
Yashiro, Kuniji, Yokohama (Japan)

**DT 26 23 604 A 1**

ORIGINAL INSPECTED

④ 12. 76 609 852/1013

7/90

**BEST AVAILABLE COPY**

Prov.-Nr. 7912 M

## Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen

Die Erfindung bezieht sich auf eine verbesserte Arbeitsweise zur Oberflächenbehandlung von Metallen, insbesondere Eisen, Stahl, galvanisiertem Stahl, Zink, Aluminium oder deren Legierungen, zwecks Bildung einer chemischen Deckschicht.

Chemische Umwandlungsüberzüge werden auf Metalloberflächen in herkömmlicher Weise derart erzeugt, daß die Werkstücke, z.B. im Tauchen oder durch Spritzen, mit einer wäßrigen sauren Reaktionslösung, z.B. einer Phosphatierungs- oder Chromatisierungslösung, in Berührung gebracht werden und in der Lösung durch Reaktion mit der Metalloberfläche der Phosphat- oder Chromatüberzug ausgebildet wird. Die Oberflächen werden anschließend mit Wasser gespült, um anhaftende Badlösung zu entfernen, und dann getrocknet.

Eine andere bekannte Arbeitsweise besteht darin, auf die Metalloberflächen durch Aufbürsten, Tauchen, Spritzen oder Walzenauftrag einen Film der wäßrigen Reaktionslösung aufzutragen und den Film dann direkt ohne Wasserspülung zwecks Ausbildung der chemischen Deckschicht aufzutrocknen. Diese Verfahrenstechnik ist vorteilhaft, da eine Abwasseraufbereitung von Spülwasser entfällt. Im Vergleich zu der erstgenannten Verfahrensweise ergeben sich jedoch Nachteile, da die erhaltenen

2623604

Überzüge häufig eine schlechte Haftfestigkeit für Lacküberzüge, geringeren Korrosionsschutz, schlechtere physikalische Eigenschaften und ein ungünstiges Aussehen aufweisen, was auf eine Ungleichmäßigkeit des auf die Oberflächen aufgetragenen Films der wäßrigen Überzugslösung zurückzuführen ist. Lediglich durch Walzenauftrag läßt sich ein gleichmäßiger Film der Überzugslösung auf die Oberflächen auftragen, aber die Walzen unterliegen einem mechanischen Verschleiß durch Abrieb, so daß sie nach gewisser Gebrauchsdauer ersetzt werden müssen. Das Verfahren ist daher aufwendig. Darüber hinaus erfordert die Einstellung der benötigten Menge an aufzubringendem Lösungsfilm, wenn die Durchlaufgeschwindigkeit der zu behandelnden Werkstücke verändert wird, besondere fachmännische Erfahrung. Eine verbesserte Arbeitsweise ist daher erwünscht.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen zwecks Bildung einer chemischen Deckschicht ist dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige saure Reaktionslösung, die einen Zusatz von 1 bis 20 g/l kolloidaler Kieselsäure, gerechnet als  $\text{SiO}_2$ , aufweist, elektrostatisch und/oder mittels Luft zerstäubt, die zerstäubte Lösung auf die Oberflächen aufgetragen und anschließend, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, getrocknet wird.

Als saure Reaktionslösung können die zur Bildung von Konversionsüberzügen üblichen chemischen Überzugslösungen, wie bekannte Phosphatierungs- oder Chromatierungslösungen, verwendet werden. Auch andere Überzugslösungen auf Chromsäure-Basis können eingesetzt werden. Phosphatierungslösungen enthalten im allgemeinen Phosphate von einem oder mehreren der Metalle Zink, Nickel, Mangan, Calcium oder ähnlichen. Eine Phosphatierungslösung auf Basis Zinkphosphat beispielsweise kann primäres Zinkphosphat, freie Phosphorsäure, Nickelsalz,

2623604

Kupfersalz, Fluorid und Chlorat, Salpetersäure, Wasserstoffperoxid und ähnliche Zusätze als Beschleuniger enthalten. Die Zusammensetzung eines solchen Bades kann z. B. im Bereich von 0,1 bis 50 g/l Zn, 1 bis 500 g/l  $\text{PO}_4$ , 0 bis 50 g/l Ni, 0 bis 50 g/l  $\text{NO}_3$  und 0 bis 50 g/l F liegen.

Eine Überzugslösung auf Basis Chromsäure kann beispielsweise 5 bis 50 g/l sechswertiges Chrom und 0 bis 15 g/l dreiwertiges Chrom enthalten. Sie kann auch bekannte Reduktionsmittel, wie Alkohole, organische Säuren und dgl., enthalten.

Die der Reaktionslösung zuzusetzende kolloidale Kieselsäure kann verschiedener Art sein. Es kann beispielsweise eine Lösung, die durch Entfernung der Natriumionen mittels eines Ionenaustauscherharzes aus einer Natriumsilikatlösung erhalten wird, verwendet werden oder im Handel erhältliche kolloidale Kieselsäure (wie beispielsweise von der Nissan Chemicals Co. unter dem eingetragenen Warenzeichen Snowtex vertrieben). Es können auch kolloidale Kieselsäuren, wie sie durch Dispergierung von Kieselsäure-Gel in Alkalilösung erhalten werden, verwendet werden oder ohne Gehalt an Natriumionen und durch Neutralisation von Wasserglas mit einer geeigneten Säure getrennte oder durch Dialyse von Wasserglas erhaltene Produkte. In jedem Fall soll die Reaktionslösung kolloidale Kieselsäure gleichmäßig dispergiert in einer Konzentration von 1 bis 20 g/l, gerechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthalten. Durch den Zusatz dieser kolloidalen Kieselsäure wird nicht nur der Korrosionswiderstand des erhaltenen Überzuges verbessert, sondern auch eine gleichmäßige Haftung der Lösung an der Oberfläche erzielt, so daß sich die gute Deckschichtbildung ergibt. Ein Zusatz von über 20 g/l führt zu einer Abnahme des Korrosionswiderstandes, und bei einer Konzentration von unter 1 g/l wird der vorgenannte Haftungseffekt nicht ausreichend erhalten.

2623604

Die Reaktionslösung für die Deckschichtbildung kann, falls dies zweckmäßig erscheint, auch ein wasserlösliches Harz enthalten, wie beispielsweise ein durch Hydrolyse von Maleinsäureanhydrid-Vinylmethylether-Kopolymerisat erhaltenes ringgeöffnetes Produkt oder andere Harze.

Die Reaktionslösung kann auf die Metalloberflächen aufgebracht werden durch Dispersion der elektrostatisch in einem elektrischen Feld zerstäubten Teilchen und gleichzeitig durch Einwirkung von mechanischer Kraft, um die Teilchen gleichmäßig auf der zu behandelnden Metalloberfläche niederzuschlagen, durch Einwirkung elektrischer Feldlinien durch Aufladung der zerstäubten Teilchen. Die elektrostatische Zerstäubung kann mittels bekannter elektrostatischer Beschichtungsvorrichtungen, z.B. vom Scheiben- oder Glockentyp, der Firma Ransburg Co. erzielt werden. Ebenso können elektrostatische Überzugsvorrichtungen vom Zyklon-Typ oder Nakaya-Typ zur Zerstäubung der Lösung unter Anwendung von Druckluft, mechanischen Impulsen, Zentrifugalkraft, Hochdruck oder dgl. verwendet werden und die zerstäubten Teilchen durch Einwirkung elektrostatischer Feldlinien niedergeschlagen werden. Falls erwünscht, kann auch eine Handspritzpistole für elektrostatische Beschichtung verwendet werden. Vorzugsweise wird zusätzlich Luft verwendet, um die elektrostatische Zerstäubung zu verstärken, und die Auftragung der zerstäubten Teilchen auf die zu behandelnde Metalloberfläche unter Einwirkung elektrostatischer Kräfte unterstützt. Hierbei liegen zweckmäßig die Spannung im Bereich von 60 bis 120 KV, der Luftdruck für die Zerstäubung im Bereich von etwa  $0,3$  bis  $3 \text{ kg/cm}^2$ , der Abstand der Pistole von der Metalloberfläche im Bereich von etwa 200 bis 800 mm, die Vorschubgeschwindigkeit des Metalls im Bereich von etwa 1 bis 150 m/Min., die Sprühbreite im Bereich von etwa 200 bis 600 mm und die ausgetragene Menge an Lösung im Bereich von etwa

2623604

20 bis 600 ml/Min. Für Teile, deren Breite größer als die Sprühbreite ist, kann die Anzahl der Pistolen nach Bedarf erhöht werden. Nachdem die zerstäubte Reaktionslösung vorzugsweise elektrostatisch auf der zu behandelnden Metalloberfläche aufgetragen ist, wird die beschichtete Oberfläche getrocknet oder bei erhöhter Temperatur behandelt, ohne eine Spülung mit Wasser vorzunehmen.

In der beigefügten Figur 1 ist das Schema einer bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise verwendbaren Anlage dargestellt. Es zeigt eine Pistole 5, die mit einem Hochspannungskabel 1, einer Schlauchleitung 2 für die Zufuhr der Überzugslösung, einer Schlauchleitung 3 zur Rückführung von Behandlungslösung und einer Luftzuleitung 4 ausgerüstet ist. Eine Elektrode 6 ist an der Spitze der Pistole 5 befestigt. Ein Blech 9 ist gegenüber der Pistole 5 angebracht, um Spritzverluste zu vermeiden. Die zu behandelnden Metallwerkstücke 7 werden zwischen der Pistole 5 und dem Blech 9, von Stützrollen 8 geführt, nach rechts gefördert. Oberhalb der durchgeförderten Metallwerkstücke 7 befindet sich ein Heißlufttrockner 10.

Im Betrieb werden Überzugslösung durch die Leitung 2 und Luft durch die Leitung 4 in die Pistole 5 eingeführt. Die Lösung wird vor Erreichen der Elektrode 6 durch Luft in feine Teilchen zerstäubt. Die fein zerstäubten Teilchen werden dann durch die Elektrode 6, an die Hochspannung durch das Hochspannungskabel 1 angelegt ist, negativ aufgeladen und auf die zu behandelnde Metalloberfläche gerichtet, um darauf abzulagern. Das zu behandelnde Metall 7 ist andererseits durch die Stützrollen 8 geerdet. Die Lösung wird demzufolge elektrostatisch auf das Metall 7 aufgetragen durch die Einwirkung des dazwischen gebildeten elektrostatischen Feldes. Das mit der Lösung beschichtete Metall 7 wird beim Durchlauf von Heißluft aus dem Heißlufttrockner 10 getrocknet. Überschüssige zerstäubte Lösung wird von dem Blech 9

609852/1013

2623604

zur Vermeidung von Spritzverlusten aufgefangen.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Arbeitsweise ermöglicht eine beliebige Regulierung der ausgelieferten Menge an Behandlungslösung, und durch ihre Änderung entsprechend der Durchlaufgeschwindigkeit des Bandes lassen sich gleichmäßige Deckschichten erzielen, die einen hohen Korrosionswiderstand aufweisen und die verschiedenen Funktionen als Grundlage für Lacke erfüllen.

In den folgenden Beispielen werden einige Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Arbeitsweise erläutert.

2623604

Beispiel 1

Zusammensetzung der Beschichtungslösung

Chrom(VI), berechnet als $\text{CrO}_3$	50 g/l
Chrom(III)	11 g/l
Verbindung erhalten durch Hydrolyse von Maleinsäureanhydrid-vinylmethyläther-Copoly- merisat	10 g/l
20%ige kolloidale Kieselsäure-Suspension (im Handel erhältlich von Nissan Chemicals Co. unter dem eingetragenen Warenzeichen von Snowtex O )	50 g/l

Die oben angegebene Mischung wird unter folgenden elektrostatischen Beschichtungsbedingungen auf ein heiß galvanisiertes Stahlblech aufgetragen und bei einer Oberflächentemperatur von  $150^\circ\text{C}$  durch einen Heißlufttrockner getrocknet.

Bedingungen für die elektrostatische Beschichtung -

Pistole: Autogun REA von Ransburg

Spannung: 60 KV

Luftdruck zur Zerstäubung:  $2,5 \text{ kg/cm}^2$

Abstand der Pistole von der zu behandelnden Oberfläche: 600 mm

Sprühbreite: 350 mm

Durchlaufgeschwindigkeit des Stahlbandes: 10 m/min.

Fördermenge an Lösung: 25 ml/min.

Tabelle 1 zeigt die Daten für elektrostatisch beschichtete Teile und zur Kontrolle für Teile, die unter den gleichen Bedingungen bei Verwendung der gleichen Lösung, jedoch ohne Anwendung von elektrischer Spannung, erhalten wurden.



2623604

Tabelle 1

	Chromgehalt in der Schicht	Gleichmäßigkeit der Beschichtung	Salzsprüh- test	Haftung d. Schicht
Beispiel 1	115 mg/m <sup>2</sup>	⊙	240 h	⊙
Kontrolle 1	60 mg/m	○	120 h	○

Beispiel 2

Zusammensetzung der Beschichtungslösung:

Chrom(VI), berechnet als CrO <sub>3</sub>	50 g/l
Chrom(III)	11 g/l
Verbindung erhalten durch Hydrolyse von Maleinsäure- anhydrid- vinylmethyläther Copolymerisat	10 g/l
20%ige kolloidale Kieselsäure-Suspension (im Handel erhältlich von Nissan Chemicals Co. unter dem einge- tragenen Warenzeichen Snowtex 0)	10 g/l

Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse von elektrostatisch beschichtetem Blech unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 und Kontrollversuch 2, wobei ein Stahlblech unter den gleichen Bedingungen elektrostatisch beschichtet wurde wie in Beispiel 2, jedoch ohne den Kieselsäure-Zusatz.

Tabelle 2

	Chromgehalt in der Schicht	Gleichmäßigkeit der Beschichtung	Salzsprüh- test	Haftung d. Schicht
Muster 2	125 mg/m <sup>2</sup>	⊙	240 h	⊙
Kontrolle 2	100 mg/m <sup>2</sup>	×	120 h	○

2623604

Beispiel 3

Zusammensetzung der Beschichtungslösung:

ZnO	8 g/l
NiCO <sub>3</sub>	12 g/l
HNO <sub>3</sub> 65%ig	2 g/l
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 75%ig	100 g/l
Verbindung erhalten durch Hydrolyse von Maleinsäure-anhydrid-vinylmethylläther-Copolymerisat	1 g/l
20%ige kolloidale Kieselsäure-Suspension (im Handel erhältlich von Nissan Chemicals Co. unter dem eingetragenen Warenzeichen Snowtex C)	25 g/l

Tabelle 3 zeigt die Daten für elektrostatisch beschichtete Teile unter den gleichen Bedingungen wie Beispiel 1 und Kontrollversuch 3, wobei die Beschichtung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 3, jedoch ohne den Kieselsäure-Zusatz aufgebracht wurde.

Tabelle 3

	Schichtgewicht	Gleichmäßigkeit der Schicht	Haftung der Schicht
Beispiel 3	3 g/m <sup>2</sup>	⊙	⊙
Kontrolle 3	1,5 g/m <sup>2</sup>	X	○

Beispiel 4

Zusammensetzung der Beschichtungslösung:

Chrom(VI), gerechnet als CrO <sub>3</sub> ,	2 g/l
nicht flüchtige Acrylat-Emulsion (erhältlich von Toyo Ink Co. unter dem eingetragenen Warenzeichen Tocryl N-142)	20 g/l
Kieselsäure, erhältlich von Nippon Aerosil Co. unter dem eingetragenen Warenzeichen Aerosil Nr. 380,	10 g/l

2623604

Die Beschichtungslösung wird auf Aluminium (52 S) unter den folgenden elektrostatischen Beschichtungsbedingungen aufgetragen und bei einer Oberflächentemperatur von 100 °C mit einem Heißlufttrockner getrocknet.

Elektrostatische Beschichtungsbedingungen:

Pistole: Autogun Typ REA (Randburg)

Spannung: 60 KV

Luftdruck zur Zerstäubung: 0,8 kg/cm<sup>2</sup>

Entfernung der Pistole von der zu beschichtenden Fläche: 250 mm

Sprühbreite: 350 mm

Durchlaufgeschwindigkeit des ~~Stahl~~ Bands: 20 m/min.

Fördermenge: 50 ml/min.

Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse des Beispiels 4 und des Kontrollversuchs 4, wobei das Aluminiumblech unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne den Kieselsäure-Zusatz behandelt wurde.

Tabelle 4

	Chromgehalt in der Schicht	Gleichmäßigkeit der Beschichtung	Salzsprühtest nach 1000 h
Beispiel 4	5,0 mg/m <sup>2</sup>	⊙	⊙
Kontrolle 4	4,2 mg/m <sup>2</sup>	△	⊙

P 26 23 604.4  
Metallgesellschaft AG

M

NACHGEGEHT  
262360

- Ergänzungsseite 10a -

In den Tabellen 1 bis 4 haben die bei der Bewertung der Prüfer-  
gebnisse verwendeten Symbole folgende Bedeutung:

Doppelkreis: ausgezeichnet

Einfachkreis: gut

Dreieck: mäßig

Kreuz: schlecht

609852/1013

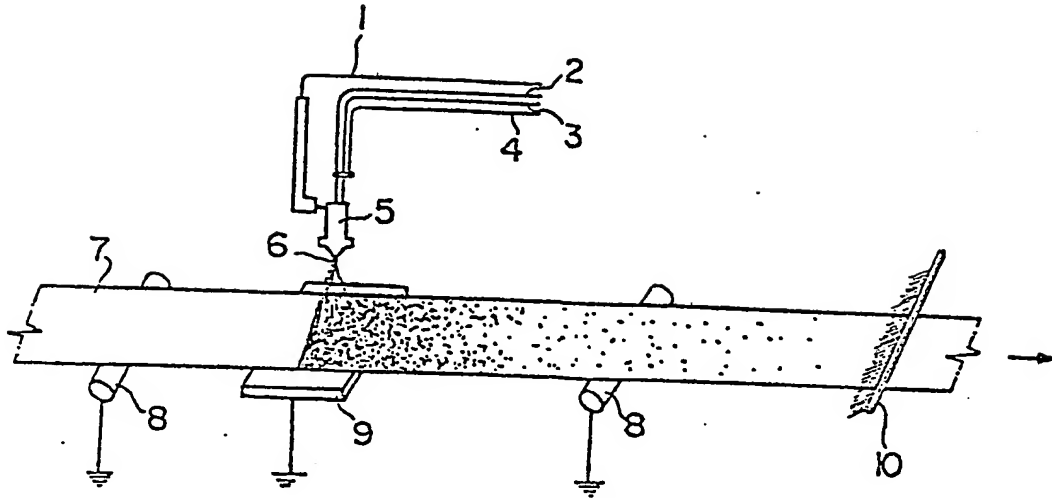
Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen zwecks Bildung einer chemischen Deckschicht, d a d u r c h g e k e n n z e i c h - n e t, daß eine wäßrige saure Reaktionslösung, die einen Zusatz von 1 bis 20 g/l kolloidaler Kieselsäure, gerechnet als  $\text{SiO}_2$ , aufweist, elektrostatisch und/oder mittels Luft zerstäubt, die zerstäubte Lösung auf die Oberflächen aufgetragen und anschließend, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die zerstäubte Lösung unter Einwirkung eines elektrostatischen Feldes auf die Oberflächen aufgetragen wird.

13-

Figur 1

2623604  
E.F. EICHT



609852/1013

C23F

7-00

AT:26.05.1976 OT:23.12.1976

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**